



Tb 掺杂双层锰氧化物 $\text{La}_{4/3}\text{Sr}_{5/3}\text{Mn}_2\text{O}_7$ 的磁熵变和电输运性质

孙晓东 徐宝 吴鸿业 曹凤泽 赵建军 鲁毅

Magnetic entropy change and electrical transport properties of rare earth Tb doped manganites $\text{La}_{4/3}\text{Sr}_{5/3}\text{Mn}_2\text{O}_7$

Sun Xiao-Dong Xu Bao Wu Hong-Ye Cao Feng-Ze Zhao Jian-Jun Lu Yi

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 66, 157501 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.157501

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.157501>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2017/V66/I15>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

热处理对钙钛矿锰氧化物 $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{MnO}_3$ 离子价态和磁结构的影响

Influence of thermal treatment on the ionic valence and the magnetic structure of perovskite manganites $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{MnO}_3$

物理学报.2016, 65(2): 027501 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.027501>

多铁材料 $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ 的介电、铁磁特性和高温磁相变

Dielectric properties and high temperature magnetic behavior on multiferroics $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ ceramics
物理学报.2015, 64(24): 247502 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.247502>

电子自旋共振研究 $\text{Bi}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{MnO}_3$ 纳米晶粒的电荷有序和自旋有序

Electron spin resonance study on charge ordering and spin ordering in nanocrystalline $\text{Bi}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{MnO}_3$
物理学报.2015, 64(18): 187501 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.187501>

钙钛矿锰氧化物 $(\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x)_{4/3}\text{Sr}_{5/3}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($x=0, 0.025$) 磁性和输运性质研究

Magnetic and transport properties of perovskite manganites $(\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x)_{4/3}\text{Sr}_{5/3}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($x=0, 0.025$) polycrystalline samples

物理学报.2015, 64(6): 067501 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.067501>

$(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_3\text{BO}_5$ 纳米棒磁性的研究

Magnetic properties of $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_3\text{BO}_5$ nanorods

物理学报.2015, 64(5): 057501 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.057501>

Tb掺杂双层锰氧化物 $\text{La}_{4/3}\text{Sr}_{5/3}\text{Mn}_2\text{O}_7$ 的磁熵变和电输运性质*

孙晓东 徐宝 吴鸿业 曹凤泽 赵建军 鲁毅†

(包头师范学院, 内蒙古自治区高等学校磁学与磁性材料重点实验室, 包头 014030)

(2017年3月19日收到; 2017年5月12日收到修改稿)

研究了Tb掺杂对双层锰氧化物 $\text{La}_{4/3}\text{Sr}_{5/3}\text{Mn}_2\text{O}_7$ 磁熵变和电输运性质的影响. 样品采用传统固相反应法制备, 两样品的名义组分可以表示为 $(\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x)_{4/3}\text{Sr}_{5/3}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($x = 0, 0.025$), 磁场为7 T时的最大磁熵变 ΔS_M 分别为 $-4.60 \text{ J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$ 和 $-4.18 \text{ J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$. 比较后发现, Tb元素的掺杂使得最大磁熵变减小, 但同时增大了相对制冷温区. 电性测量结果表明, $x = 0.025$ 的样品在高温区的导电机制可以用小极化子模型解释, 与母体三维变程跳跃模型不同; 当温度降低至三维长程铁磁有序温度(T_c^{3D})附近时, 掺杂样品发生金属绝缘相变; 掺杂后样品在 T_c^{3D} 附近, 磁电阻取得极大值(约为56%), 表明是本征磁电阻效应.

关键词: 双层钙钛矿, 磁性, 磁熵变, 电性

PACS: 75.47.Lx, 75.30.Sg, 71.30.+h, 75.50.Lk

DOI: 10.7498/aps.66.157501

1 引言

磁性材料在被磁化或退磁化过程中吸收或放出热量. 这个现象叫磁热效应^[1,2]. 磁制冷技术^[3]就是利用磁热效应达到制冷目的的一种新型绿色制冷技术. 一些磁性材料能表现出较大的磁热效应因而具有应用于磁制冷技术的潜能, 受到了人们广泛的关注. 1997年发现的 $\text{Gd}_5\text{Si}_x\text{Ce}_{4-x}$ ($1.9 \leq x \leq 2.5$)^[4]化合物在磁相变附近产生的巨磁热效应是金属Gd在经历二级相变时所产生的二倍, 像 $\text{Gd}_5\text{Si}_x\text{Ce}_{4-x}$ ($1.9 \leq x \leq 2.5$)这种具有一级磁相变的磁性材料在发生磁性相变的同时伴随着晶体结构变化^[5], 成为目前磁致冷材料研究的热点.

钙钛矿锰氧化物 $(R, A)_{n+1}\text{Mn}_n\text{O}_{3n+1}$ (R 表示稀土元素, 如La, Nd, Pr等; A 表示碱土元素, 如Sr, Ba, Ca等)由于材料的晶体结构以及磁、电和

热性质之间的复杂关系而展现了丰富的物理现象, 例如, 庞磁阻(colossal magnetoresistance, CMR)效应^[6]、Griffiths相(Griffiths phase)^[7-9], 磁热效应(magnetocaloric effect, MCE)^[1,2,10]等. 目前主要以 ABO_3 型^[11,12](即 $(R, A)_{n+1}\text{Mn}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n = \infty$))立方钙钛矿锰氧化物作为磁致冷材料的主要研究对象, 而对双层钙钛矿锰氧化物 $\text{A}_3\text{B}_2\text{O}_7$ 型(即 $(R, A)_{n+1}\text{Mn}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n = 2$))化合物研究的较少, 对CMR效应和MCE之间, 以及金属-绝缘特性和高温部分的导电方式与系统内部磁性之间的关联问题, 仍有待深入研究. 本文主要研究掺杂稀土元素Tb对双层钙钛矿 $\text{La}_{4/3}\text{Sr}_{5/3}\text{Mn}_2\text{O}_7$ 的磁熵变和电性的影响.

2 实验方法

按化学计量比称量纯度大于99.9%的原料 La_2O_3 , Tb_2O_3 , MnCO_3 和 SrCO_3 , 通过固相反应

* 国家自然科学基金(批准号: 11164019, 51562032)、内蒙古自治区科学基金(批准号: 2015MS0101, 2015MS0109)和包头市科学技术局产学研合作重点项目(批准号: 2014X1014, 2015Z2011)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: yilu1958@163.com

法合成 $(\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x)_{4/3}\text{Sr}_{5/3}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($x = 0, 0.025$) 多晶样品. 将选用的氧化物在玛瑙研钵中混合充分, 研磨后在 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 下预烧 12 h, 重复上述步骤, 研磨并用压片机得直径约 10 mm、厚度约 2 mm 的圆形薄片; 将片状样品放到卧式烧结炉中, 在 $1350\text{ }^\circ\text{C}$ 的空气中烧结 24 h 后随炉冷却. 得到外观坚硬而无裂痕的高质量样品. 使用 X 射线衍射仪 (X-ray diffraction, XRD) 测量块状样品的结构. 样品磁性 ($M-T$, $M-H$) 是由美国 Quantum Design 公司设计的物性测量系统的振动样品磁强计选件测得. 零磁场和 1 T 磁场下电阻率与温度的关系曲线 ($\rho-T$) 采用直流四端法测得.

3 结果与讨论

图 1 为锰氧化物 $(\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x)_{4/3}\text{Sr}_{5/3}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($x = 0, 0.025$) 精修拟合后的 XRD 谱. 由图 1 可知, 两种多晶样品没有明显的杂峰, 均为单相双层钙钛矿锰氧化物, 属于典型的 $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ 型四方结构, 空间群为 $I4/mmm$. 表 1 列出了两种样品的晶格参数和 c/a 的值, 用半径较小的 Tb^{3+} 离子掺杂, 没有使样品结构发生明显的改变, 但样品的晶格参数 a, c 和 c/a 的值减小, 晶胞体积发生了收缩.

在外加磁场为 50 mT 时, $(\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x)_{4/3}\text{Sr}_{5/3}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($x = 0, 0.025$) 样品的 $M-T$ 曲线如图 2 所示. 由图 2 可知, 370 K 以上, 样品零场冷却 (ZFC) 曲线和带场冷却 (FC) 曲线基本重合, 磁化强度变化趋势平缓, 表现出顺磁性. 随着温度的降低, 两样品的磁化强度开始变大, 表现出铁磁性, 由 dM/dT 可知, 250 K 和 240 K 分别为两样品的二维短程铁

磁有序温度 (T_c^{2D}), 这一温度是由各向异性交换相互作用中双层内的交换相互作用引起的, 样品的三维长程铁磁有序温度 (T_c^{3D}) 分别为 125 K 和 104 K, 不同于 T_c^{2D} , T_c^{3D} 是由双层间的交换相互作用引起的 [13,14], 在此温度点附近, 样品铁磁性开始显著增

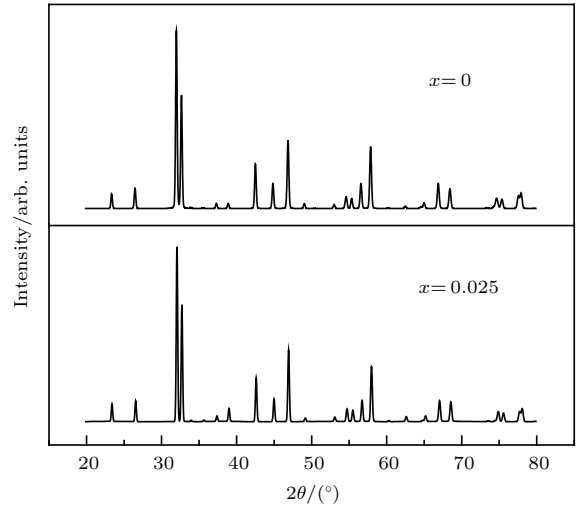


图 1 $(\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x)_{4/3}\text{Sr}_{5/3}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($x = 0, 0.025$) 样品的 XRD 谱

Fig. 1. XRD patterns of the sample $(\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x)_{4/3}\text{Sr}_{5/3}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($x = 0, 0.025$).

表 1 $(\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x)_{4/3}\text{Sr}_{5/3}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($x = 0, 0.025$) 样品的晶格参数和 c/a 的值

Table 1. The crystal parameters and c/a of $(\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x)_{4/3}\text{Sr}_{5/3}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($x = 0, 0.025$).

x	a/nm	c/nm	V/nm^3	c/a
0	0.3872	2.018	0.3025	5.2118
0.025	0.3868	2.013	0.3012	5.2042

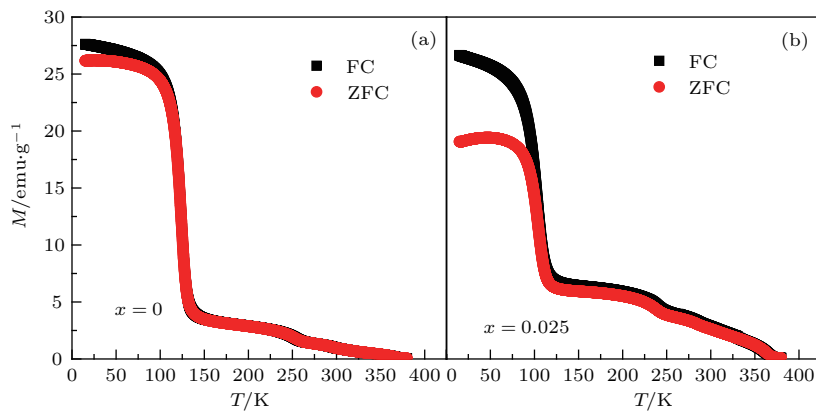


图 2 (网刊彩色) $(\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x)_{4/3}\text{Sr}_{5/3}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($x = 0, 0.025$) 样品在 50 mT 磁场下的 $M-T$ 曲线 ($1\text{ emu/g} = 1\text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$)

Fig. 2. (color online) $M-T$ curves of the $(\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x)_{4/3}\text{Sr}_{5/3}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($x = 0, 0.025$) samples under 50 mT field.

强^[15]; 注意到在二维短程有序温区, 与无掺杂样品相比, Tb掺杂样品平均每分子单位的磁矩变大. 这可以从以下两方面来理解: 一方面, Tb³⁺掺杂量少, 可以认为Tb³⁺之间没有交换耦合, 而Tb³⁺有内层4f电子, 自旋不为零, 因此对系统的顺磁磁化率有贡献. 另一方面, 在同样的配位条件下, Tb³⁺的离子半径小于La³⁺和Sr²⁺(12配位或9配位), 大于Mn³⁺或Mn⁴⁺离子的半径(6配位), 可以预期Tb³⁺离子会择优选占据9配位的A格位(这点从c/a值变小可以证明); Tb³⁺与钙钛矿双层中的Mn^{3+/4+}可以通过顶点氧O(3)形成约180°键角, 这有利于增强两种磁性离子之间的交换耦合作用, 进而增大系统的磁化强度. 在图2(b)中, 掺杂后样品在低温部分表现出反铁磁态, 铁磁相和反铁磁相的相互竞争, 使得样品表现出类自旋玻璃行为^[16], ZFC和FC曲线出现明显的分歧.

图3给出了温度范围为50—300 K情况下, (La_{1-x}Tb_x)_{4/3}Sr_{5/3}Mn₂O₇ (x = 0.0, 0.025)样品的带场冷却(field cooled cooling, FCC)和带场升温(field cooled warming, FCW)曲线. 在1 T外磁场下两样品在T_c^{3D}附近的FCC和FCW曲线之间出现热滞现象, 表现为一级磁相变特征. 从图3(a)中可以看出, 当外磁场从1 T增加到9 T时(曲线位

置由低向高排列)热滞的现象逐渐减弱, 且随外场的增大, T_c^{3D}向高温部分移动, 系统铁磁性增强^[17].

0—7 T外磁场下, (La_{1-x}Tb_x)_{4/3}Sr_{5/3}Mn₂O₇ (x = 0, 0.025)样品在T_c^{3D}附近几个温度下的等温磁化曲线(M-H)如图4所示. 由图4可知, 高温部分, 样品M-H曲线趋向于线性, 随温度的降低可以观察到曲线有饱和的趋势, 且磁化强度增大, 说明系统长程铁磁有序性增强. 这一现象与图2和图3所表现的现象一致.

基于热力学经典理论, 通过对M-H曲线进行计算得到磁熵变值:

$$|\Delta S| = \int_0^{H_{\max}} \left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_T dH. \quad (1)$$

由麦克斯韦方程

$$\left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H = \left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_T \quad (2)$$

得

$$|\Delta S| = \int_0^{H_{\max}} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH. \quad (3)$$

将(3)式做数值近似, 则有表达式:

$$|\Delta S| = - \sum_i \frac{M_{i+1} - M_i}{T_{i+1} - T_i} \Delta H_i, \quad (4)$$

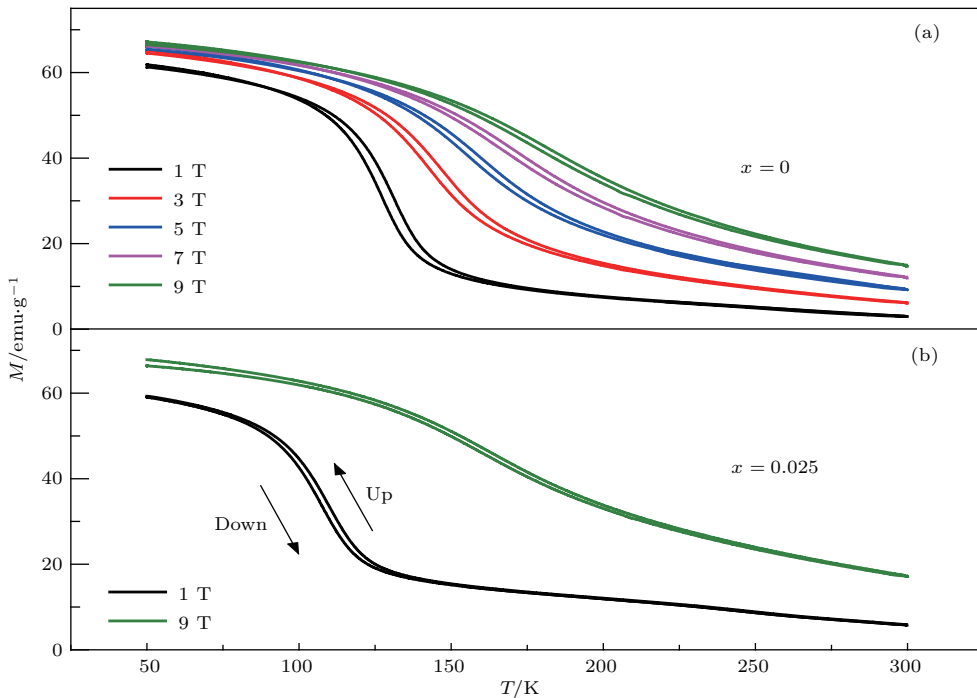


图3 (网刊彩色) (La_{1-x}Tb_x)_{4/3}Sr_{5/3}Mn₂O₇ (x = 0, 0.025) 样品在不同磁场下的升温 and 降温曲线
Fig. 3. (color online) M-T curves of the (La_{1-x}Tb_x)_{4/3}Sr_{5/3}Mn₂O₇ (x = 0, 0.025) samples upon warming and cooling under different fields.

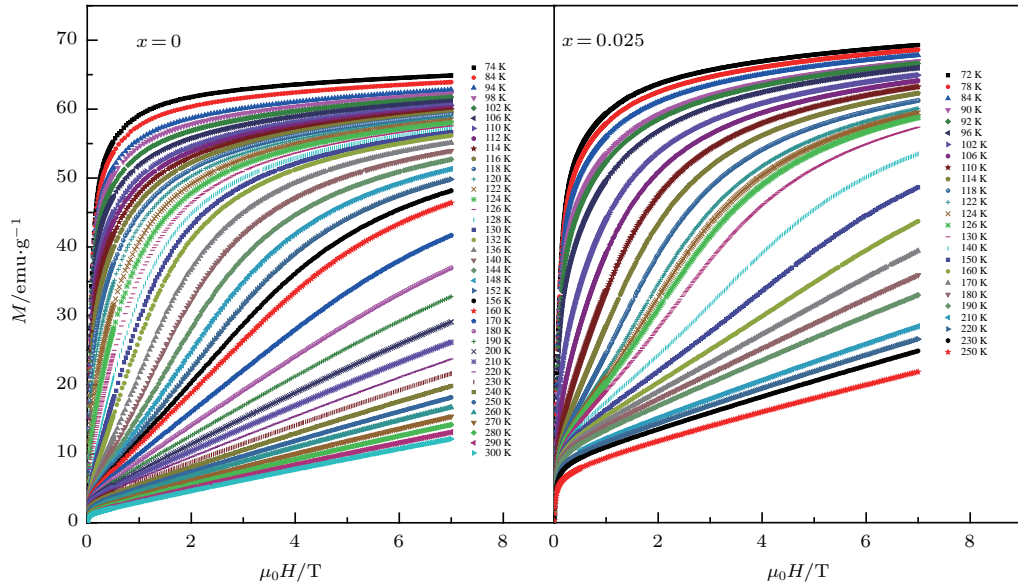


图4 (网刊彩色) $(\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x)_{4/3}\text{Sr}_{5/3}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($x = 0, 0.025$) 样品的 $M-H$ 曲线

Fig. 4. (color online) $M-H$ curves of the samples $(\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x)_{4/3}\text{Sr}_{5/3}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($x = 0, 0.025$).

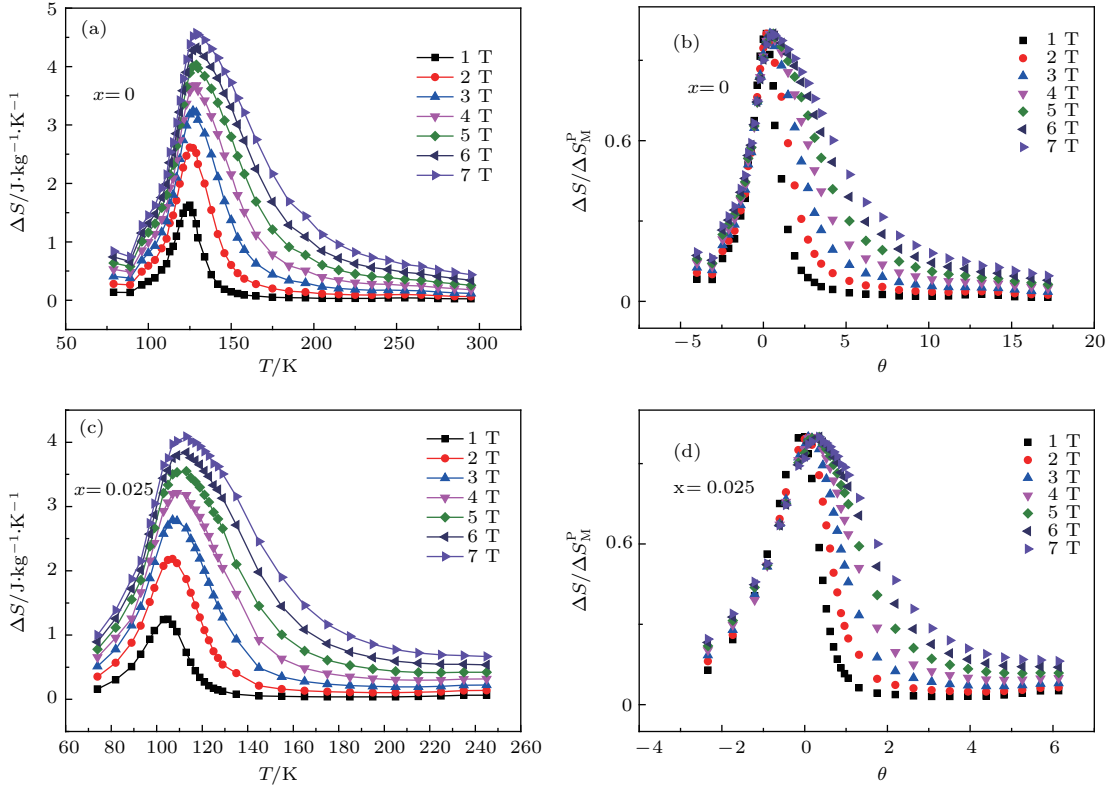


图5 (网刊彩色) 多晶样品 $(\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x)_{4/3}\text{Sr}_{5/3}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($x = 0, 0.025$) 的 $\Delta S-T$ 曲线和重标定曲线

Fig. 5. (color online) The $\Delta S-T$ curves and rescaling curves of $(\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x)_{4/3}\text{Sr}_{5/3}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($x = 0, 0.025$) polycrystalline samples.

其中 M_i 和 M_{i+1} 分别表示 T_i 和 T_{i+1} 温度下所对应的磁化强度值, H_i 为外加磁场. 将相应的数值代入 (4) 式就可以得到磁熵变值.

图5(a)和图5(c)为 $(\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x)_{4/3}\text{Sr}_{5/3}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($x = 0, 0.025$) 样品在 1—7 T 磁场下磁熵变随温度

变化的曲线 ($\Delta S-T$). 由图5(a)和图5(c)可知, 最大磁熵变值出现在 T_c^{3D} 附近, 在外加磁场为 7 T 时, 两样品最大磁熵变值 ΔS 分别为 $-4.60 \text{ J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$ 和 $-4.18 \text{ J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$. 随着外加磁场的增大, 磁熵变最大值所对应的温度发生了偏移. 相比于 3—5 T 磁

场, 1—3 T 磁场下的最大磁熵变值变化程度更为明显, 说明在发生磁相变的同时, 晶体结构可能发生了变化, 样品经历了弱一级磁相变^[18]. 这与图 3 所表现出现象一致. Tb^{3+} 离子的掺杂, 使得 $(La_{0.975}Tb_{0.025})_{4/3}Sr_{5/3}Mn_2O_7$ 的磁有序温度和最大磁熵变值减小, 但增大了半高宽温区. 这表明 Tb 元素掺杂使 T_c^{3D} 附近的磁相变更加连续, 这与文献^[19]的结果一致, 文献^[19]中 Tb^{3+} 离子的掺杂使得 $La_{1.2}Sr_{1.8}Mn_2O_7$ 的弱一级磁相变转变为连续的二级相变.

基于磁熵变的重定标 (rescaling) 曲线, Franco 等^[20]认为如果在不同外磁场下的重定标曲线都能落在一条主曲线上, 表明材料经历了二级磁相变, 而如果在 $T < T_c^{3D}$ 温区内不能落在一条主曲线上, 呈弥散分布, 此时系统经历了一级相变. 图 5 (b) 和图 5 (d) 表示 $(La_{1-x}Tb_x)_{4/3}Sr_{5/3}Mn_2O_7$ ($x = 0, 0.025$) 样品的重定标曲线, 纵坐标为各磁熵变值 (ΔS) 与其所处磁场下最大磁熵变 (ΔS_M^P) 的比值, 横坐标 (θ) 则被定义为

$$\theta = \begin{cases} -(T - T_c^{3D}) / (T_1 - T_c^{3D}) & T \leq T_c^{3D}, \\ (T - T_c^{3D}) / (T_2 - T_c^{3D}) & T \geq T_c^{3D}, \end{cases}$$

其中 T_1 和 T_2 可通过 $\Delta S(T_1) / \Delta S_M^P = \Delta S(T_2) / \Delta S_M^P = 0.5$ 得出.

从图 5 (b) 和图 5 (d) 中可以看出, 在 $T < T_c^{3D}$ 时, 两曲线均呈弥散形, 此时系统经历了一级相变. 这与图 3 以及图 5 (a) 和图 5 (c) 所描述的现象一致.

在 0 T 和 1 T 磁场下, $(La_{0.975}Tb_{0.025})_{4/3}Sr_{5/3}Mn_2O_7$ 的电阻率和磁电阻随温度的变化曲线如图 6 所示. 在 15—400 K 的温度范围内, 随着温度的降低, 样品由绝缘态转变为金属态, 发生了金属绝缘相变^[21,22], 金属-绝缘体转变温度 T_P (115 K) 为 ρ - T 曲线峰值电阻对应的温度. 在远离金属绝缘相变的高温区, 巡游电子 e_g 由于自旋无序散射作用变强, 使得载流子局域化加强, 电阻率减小^[23]. 由图 6 可以看出, 在较低温度处, 加磁场后的电阻率低于零场下的电阻率, 说明在低温处磁场有利于电传导. 此外, Tb 元素的掺杂使得母体 $La_{4/3}Sr_{5/3}Mn_2O_7$ 中金属绝缘转变双峰消失, 这与 Eu^{3+} 离子掺杂 $La_{4/3}Sr_{5/3}Mn_2O_7$ 的情况类似^[24].

图 6 中 MR 值根据下面给出的等式计算, $MR(\%) = \frac{\rho(0, T) - \rho(H, T)}{\rho(0, T)} \times 100\%$, 其中 $\rho(0, T)$ 是零场电阻率, $\rho(H, T)$ 是在 1 T 磁场下的电阻率.

在 T_c^{3D} 温度附近, 掺杂样品的 MR 值约为 56%, 母体中的 MR 值约为 30.5%^[24], 两样品磁电阻均表现出伴随铁磁顺磁相变的本征磁电阻效应.

图 7 为零磁场下对 $(La_{0.975}Tb_{0.025})_{4/3}Sr_{5/3}Mn_2O_7$ 样品 ρ - T 曲线高温部分的拟合曲线, 通过

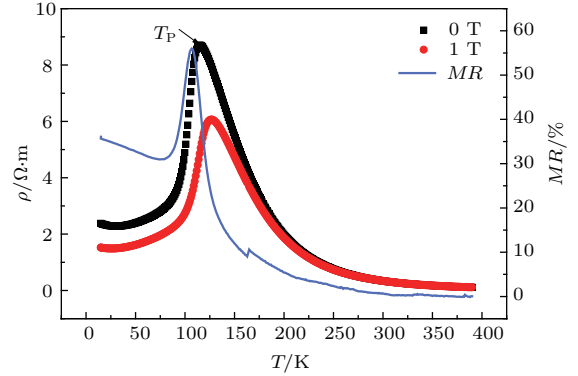


图 6 (网刊彩色) $(La_{0.975}Tb_{0.025})_{4/3}Sr_{5/3}Mn_2O_7$ 样品的电阻率和磁电阻随温度的变化
Fig. 6. (color online) The temperature dependence of the resistivity and magnetoresistance of $(La_{0.975}Tb_{0.025})_{4/3}Sr_{5/3}Mn_2O_7$ samples.

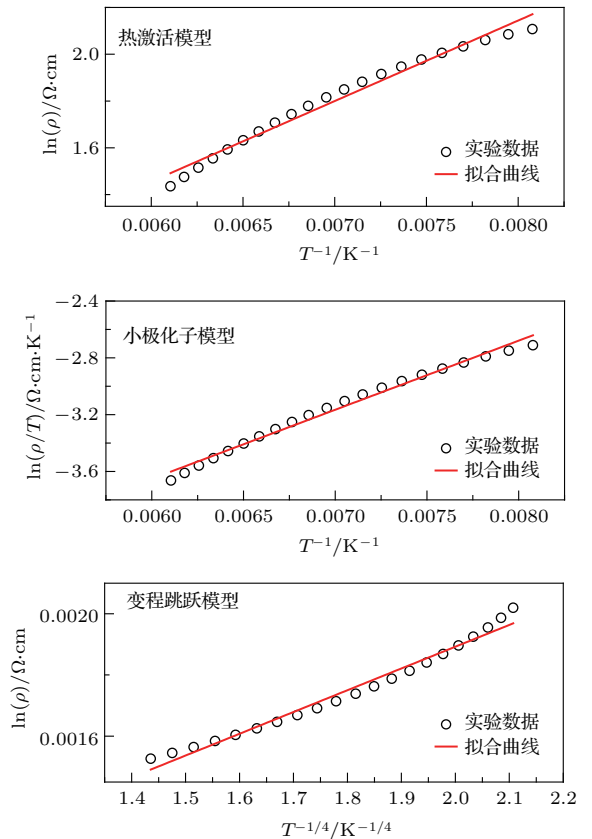


图 7 $(La_{1-x}Tb_x)_{4/3}Sr_{5/3}Mn_2O_7$ ($x = 0, 0.025$) 样品的 $(\ln(\rho)-T^{-1})$, $(\ln(\rho/T)-T^{-1})$ 和 $(\ln(\rho)-T^{-1/4})$ 曲线
Fig. 7. $(\ln(\rho)-T^{-1})$ curve, $(\ln(\rho/T)-T^{-1})$ and $(\ln(\rho)-T^{-1/4})$ curves of the samples $(La_{1-x}Tb_x)_{4/3}Sr_{5/3}Mn_2O_7$ ($x = 0, 0.025$).

热激活($\ln(\rho)-T^{-1}$)、小极化子($\ln(\rho/T)-T^{-1}$)和变程跳跃($\ln(\rho)-T^{-1/4}$)模型进行拟合. 从图7中可以看出, 小极化子机理拟合最好, 说明样品在高温区遵循小极化子的导电方式, 这与母相 $\text{La}_{4/3}\text{Sr}_{5/3}\text{Mn}_2\text{O}_7$ 三维变程跳跃模型的导电方式有所不同^[25].

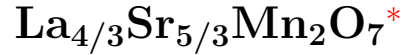
4 结 论

本文研究了 $(\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x)_{4/3}\text{Sr}_{5/3}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($x = 0, 0.025$)多晶样品的磁熵变和电输运等性质. 结果表明: 两个样品均为单相 $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ 型四方结构, 空间群为 $I4/mmm$. 在整个测量温区内, 样品在高温区处于顺磁态, 随温度降低, 依次经历了二维短程铁磁态和三维长程铁磁态, 掺杂后的样品在低温区出现反铁磁态; 与母体相比, Tb元素的掺杂虽然使得磁有序温度和最大磁熵变值减小, 但增大了半高宽温区. 值得注意的是: 在外加磁场为7 T时, 两样品最大磁熵变值 ΔS 分别为 $-4.60 \text{ J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$ 和 $-4.18 \text{ J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$, 对样品 $(\text{La}_{0.975}\text{Tb}_{0.025})_{4/3}\text{Sr}_{5/3}\text{Mn}_2\text{O}_7$ 的电性测量结果表明: 在金属绝缘转变温度 T_P 附近出现磁电阻极大值, 其 MR 值约为56%; 掺杂使得母体 $\text{La}_{4/3}\text{Sr}_{5/3}\text{Mn}_2\text{O}_7$ 中金属绝缘转变双峰消失, 且影响高温部分的导电方式.

参考文献

- [1] Zhao X, Chen W, Zong Y, Diao S L, Ya X J, Zhu M G 2009 *J. Alloys Compd.* **469** 61
- [2] Sun J R, Shen B, Hu F X 2009 *Nanoscale Magnetic Materials and Applications: Magnetocaloric Effect and Materials* (New York: Springer) p441
- [3] Phan M H, Yu S C 2007 *J. Magn. Magn. Mater.* **308** 325
- [4] Long Y, Fu S 2011 *Mater. China* **30** 21 (in Chinese) [龙毅, 付松 2011 中国材料进展 **30** 21]
- [5] Terashita H, Myer B, Neumeier J J 2005 *Phys. Rev. B* **71** 134402
- [6] Zhou M, Wu H, Wang H, Zheng L, Zhao J, Xing R 2012 *Physica B* **407** 2219
- [7] Griffiths R B 1969 *Phys. Rev. Lett.* **23** 17
- [8] Salamon M B, Chun S H 2003 *Phys. Rev. B* **68** 014411
- [9] Deisenhofer J, Braak D, Ha K V N, Hemberger J, Eremina R M, Ivanshin V A, Balbashov A M, Jug G, Loidl A, Kimura T, Tokura, Y 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 257202
- [10] Xiang J Y, Ji Y, Song J W, He L M, Wang Z G, Zhao J J, Wu H Y, Lu Y 2014 *Sci. Sin.: Phys. Mech. Astron.* **44** 817 (in Chinese) [向俊尤, 冀钰, 宋锦文, 何利民, 王志国, 赵建军, 鲁毅 2014 中国科学: 物理学 力学 天文学 **44** 817]
- [11] Hien N T, Thuy N P 2002 *Physica B* **319** 168
- [12] Lin G C, Wei Q, Zhang J X 2006 *J. Magn. Magn. Mater.* **300** 392
- [13] Moritomo Y, Asamitsu A, Kuwahara H, Tokura Y 1996 *Nature* **380** 141
- [14] Asano H, Hayakawa J, Matsui M 1997 *Phys. Rev. B* **56** 5395
- [15] Wang H J, Zheng L, Xing R, Zhao J J, Lu Y, Cheng Z H 2012 *Sci. Sin.: Phys. Mech. Astron.* **42** 695 (in Chinese) [王洪金, 郑玲, 邢茹, 赵建军, 鲁毅, 成昭华 2012 中国科学: 物理学 力学 天文学 **42** 695]
- [16] Zheng L, Zhou M, Zhao J J, Xing R, Lu Y, Zhang X F, Cheng Z H, Zhang X Q 2011 *Chin. Phys. B* **20** 87501
- [17] Mleiki A, Othmani S, Cheikhrouhoukoubaa W, Koubaa M, Cheikhrouhou A, Hlil E K 2015 *Solid State Commun.* **223** 6
- [18] Zemni S, Baazaoui M, Dhahri J, Vincent H, Oumezzine M 2009 *Mater. Lett.* **63** 489
- [19] Wu K H, Wan S L, Xu B, Liu S B, Zhao J J, Lu Y 2017 *Chin. J. Rare Metals* **41** 371 (in Chinese) [武柯含, 万素磊, 徐宝, 刘少波, 赵建军, 鲁毅 2017 稀有金属 **41** 371]
- [20] Franco V, Conde A, Provenzano V, Shull R D 2010 *J. Magn. Magn. Mater.* **322** 218
- [21] Lu Y, Zhou M, Zheng L, Xing R, Zhao J J, Wu H Y 2010 *J. Chin. Soc. Rare Earths* **28** 582 (in Chinese) [鲁毅, 周敏, 郑琳, 邢茹, 赵建军, 吴鸿业 2010 中国稀土学报 **28** 582]
- [22] Wang Z, Xu Q, Ni G, Zhang H 2011 *Physica B* **406** 4333
- [23] Wan S L, He L M, Xiang J Y, Wang Z G, Xin R, Zhang X F, Lu Y, Zhao J J 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 237501 (in Chinese) [万素磊, 何利民, 向俊尤, 王志国, 邢茹, 张雪峰, 鲁毅, 赵建军 2014 物理学报 **63** 237501]
- [24] He L M, Ji Y, Lu Y, Wu H Y, Zhang X F, Zhao J J 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 147503 (in Chinese) [何利民, 冀钰, 鲁毅, 吴鸿业, 张雪峰, 赵建军 2014 物理学报 **63** 147503]
- [25] Wang Z G, Xiang J Y, Xu B, Wan S L, Lu Y, Zhang X F, Zhao J J 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 067501 (in Chinese) [王志国, 向俊尤, 徐宝, 万素磊, 鲁毅, 张雪峰, 赵建军 2015 物理学报 **64** 067501]

Magnetic entropy change and electrical transport properties of rare earth Tb doped manganites



Sun Xiao-Dong Xu Bao Wu Hong-Ye Cao Feng-Ze Zhao Jian-Jun Lu Yi[†]

(Key Laboratory of Magnetism and Magnetic Materials at Universities of Inner Mongolia Autonomous Region,
Baotou Teachers College, Baotou 014030, China)

(Received 19 March 2017; revised manuscript received 12 May 2017)

Abstract

The magnetic transition process in double-layer perovskite manganites is rather different from that in the counterpart compound with standard perovskite structure. In this paper, the magnetic phases below room temperature as well as the order of magnetic phase transition in terbium (Tb) doped $\text{La}_{4/3}\text{Sr}_{5/3}\text{Mn}_2\text{O}_7$ are studied by analyzing the magnetization curves, including thermal hysteresis, magnetic entropy change and its universal curve. The electrical conductivities with and without applied magnetic field are also discussed.

Both the undoped and the doped samples $(\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x)_{4/3}\text{Sr}_{5/3}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($x = 0, 0.025$) are prepared through the conventional solid-state reaction of mixed La_2O_3 , Tb_2O_3 , MnCO_3 and SrCO_3 whose purities are all higher than 99.9%. The mixture is calcined twice at 1000 °C for 12 h. Subsequently, the compactly compressed tablet of the calcined mixture is sintered in air at 1350 °C for 24 h.

The data of X-ray diffraction show that the crystallographic structures of both samples are in the $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ -type tetragonal phase with the space group $I4/mmm$. The refinement result indicates that the smaller radius of doped Tb^{3+} reduces all three lattice parameters as well as the c/a ratio, which is attributed to the preferential occupation of Tb^{3+} on the R site in rocksalt layer instead of the P site in perovskite layer.

The temperature and field dependence of magnetization $M(T, H)$, are recorded using the vibrating sample magnetometer of physical property measurement system (Quantum Design). Upon reducing the temperature, both samples exhibit two magnetic phase transitions from the paramagnetic phase at high temperature to the two-dimensional short-range-ordered ferromagnetic state at the intermediate temperature, and finally the three-dimensional long-range-ordered antiferromagnetic state at low temperature. The zero-field-cooling and field-cooling curves display the characteristics of spin-glass behavior which may be due to the competition between B -site ferromagnetic and antiferromagnetic interactions associated with the randomly distributed A -site ions.

The magnetic entropy changes of the samples are obtained through analyzing the magnetization data. The maximal magnetic entropy changes under 7 T magnetic field of the two samples are -4.60 J/(kg·K) and -4.18 J/(kg·K), respectively. The doped Tb ions reduce the transition temperatures, T_c^{2D} and T_c^{3D} , as well as the maximal value of magnetic entropy change, and increases the transition temperature range. The re-scaling curves of magnetic entropy change at different magnetic fields do not fall into a universal one, rather disperse in a wide interval, which suggests

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11164019, 51562032), the Science Foundation of Inner Mongolia Autonomous Region, China (Grant Nos. 2015MS0101, 2015MS0109), and the Science and Technology in Baotou Production-Study-Research Cooperation Projects, China (Grant Nos. 2014X1014, 2015Z2011).

† Corresponding author. E-mail: yilu1958@163.com

that the system undergoes a weak first-order transition at T_c^{3D} . This conclusion is supported by the thermal hysteresis observed in the magnetization data.

In addition, the electrical resistivity of the doped sample can be explained by using the small polaron model, which is different from three-dimensional variable-range hopping mechanism of undoped sample. On reducing temperature, the doped sample undergoes metal-insulator transition at temperature T_P about 115 K, which is different from the undoped sample that shows the shoulder-shaped MI transition peaks. Under finite fields, the magnetoresistance value of intrinsic nature is about 56% near T_c^{3D} .

Keywords: bilayered perovskite, magnetic property, magnetic entropy change, electrical property

PACS: 75.47.Lx, 75.30.Sg, 71.30.+h, 75.50.Lk

DOI: [10.7498/aps.66.157501](https://doi.org/10.7498/aps.66.157501)